



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 582 198 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93112074.5**

(51) Int. Cl. 5: **C07C 69/712, C07C 69/716,**  
**A01N 39/02, C07D 215/26,**  
**A01N 43/42, C07C 323/62,**  
**C07D 263/58, C07D 239/34,**  
**A01N 43/54, C07C 67/31**

(22) Anmeldetag: **28.07.93**

(30) Priorität: **01.08.92 DE 4225493**

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Brüningstrasse 64**  
**D-65929 Frankfurt(DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**09.02.94 Patentblatt 94/06**

(72) Erfinder: **Holdgrün, Xenia, Dr.**  
**Hasenpfad 1-3**  
**D-65830 Kriftel/Taunus(DE)**  
Erfinder: **Willms, Lothar, Dr.**  
**Lindenstrasse 17**  
**D-56204 Hillscheid(DE)**  
Erfinder: **Bauer, Klaus, Dr.**  
**Doorner Strasse 53d**  
**D-63456 Hanau(DE)**  
Erfinder: **Trinks, Klaus, Dr.**  
**Wingertstrasse 22**  
**D-65439 Flörsheim am Main(DE)**  
Erfinder: **Bieringer, Hermann, Dr.**  
**Eichenweg 26**  
**D-65817 Eppstein/Ts.(DE)**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE**

(54) Substituierte (Hetero-)Arylverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung, diese enthaltende Mittel und deren Verwendung als Safener.

(57) Verbindungen der Formel I und deren Salze, wie sie in Anspruch 1 definiert sind, eignen sich als Safener zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden.

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel, insbesondere Wirkstoff-Antidot-Kombinationen, die hervorragend für den Einsatz gegen konkurrierende Schadpflanzen in Nutzpflanzenkulturen geeignet sind.

Bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln, insbesondere bei der Anwendung von Herbiziden, können unerwünschte Schäden an den behandelten Kulturpflanzen auftreten. Viele Herbizide sind nicht voll verträglich (selektiv) mit einigen wichtigen Kulturpflanzen, wie Mais, Reis oder Getreide, so daß ihrem Einsatz enge Grenzen gesetzt sind. Sie können deshalb manchmal überhaupt nicht oder nur in solch geringen Aufwandsmengen eingesetzt werden, daß die erwünschte breite herbizide Wirksamkeit gegen die Schadpflanzen nicht gewährleistet ist. So können beispielsweise viele Herbizide der weiter unten genannten Stoffklassen (A) nicht ausreichend selektiv in Mais, Reis oder in Getreide eingesetzt werden. Besonders bei der Nachauflaufapplikation von Herbiziden treten phytotoxische Nebenwirkungen an den Kulturpflanzen auf, und es ist wünschenswert, eine derartige Phytotoxizität zu vermeiden oder zu verringern.

Es ist bereits bekannt, Herbizide in Kombination mit Verbindungen einzusetzen, welche die Phytotoxizität der Herbizide bei Kulturpflanzen reduzieren, ohne die herbizide Wirkung gegen die Schadpflanzen entsprechend zu reduzieren. Solche Kombinationspartner werden "Safener" oder "Antidots" genannt.

Aus EP-A-31 938 ist die Verwendung von Aryloxycarbonsäurenitrilen und Aryloxycarbonsäureamidoxylen als Safener für Herbizide aus der Reihe der Phenoxyphenoxycarbonsäureester, Chloracetanilide und Dimedon-derivate bekannt. In EP-A-170 906 werden unter anderem Phenoxycarbonsäureoximester und in EP-A-154 153 Aryloxy-Verbindungen als Safener für Phenoxyphenoxy- sowie Heteroaryloxyphenoxy-herbizide beschrieben.

In EP-A-112 799 werden 4-Chlorphenoxy- sowie 4-Chlor-2-methyl-phenoxyessigsäure als Safener für 2-[4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäurepropargylester genannt.

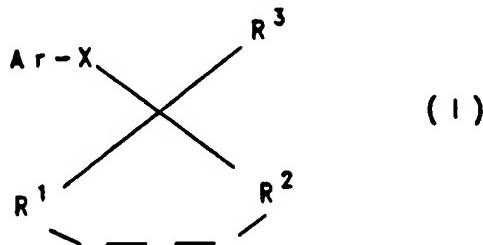
EP-A-293 062 beschreibt die Verwendung von Aryloxy-Verbindungen als Safener für Cyclohexandion-herbizide und EP-A-88 066 die Verwendung von 3,5-Bis-(trifluormethyl)-phenoxycarbonsäurederivaten als Safener, insbesondere für Acetamide, speziell für Triallate.

In EP-A-86750 werden Chinolin-8-oxy-alkancarbonsäurenitrile und -amidoxime als Safener für Phenoxyphenoxyalkancarbonsäureester und Sulfonylharnstoffe beschrieben. Aus EP-A 94349 ist die Verwendung entsprechender Carbonsäureester als Safener für Herbizide aus verschiedenen Strukturklassen bekannt.

Aus DE-2637886 ist bereits die Verwendung von 3-Pyridyloxy-alkanamiden als Safener für Herbizide aus der Triazin-, Carbamat- und Haloacetanilid-Reihe bekannt.

Es wurde nun gefunden, daß sich überraschenderweise eine Gruppe von Aryl- und Heteroaryl-derivaten der nachstehenden Formel I hervorragend dazu eignet, Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von aggressiven Agrarchemikalien, insbesondere Herbiziden, zu schützen.

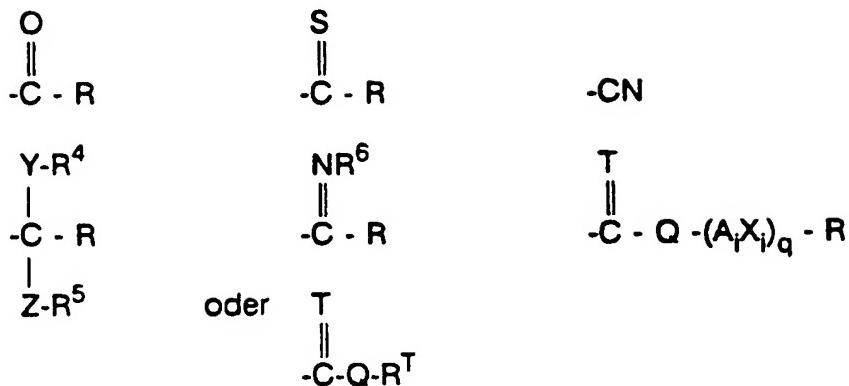
Aryl- und Heteroaryl-derivate, welche zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Wirkungen von aggressiven Agrarchemikalien geeignet sind, entsprechen der Formel I,



worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Reste der Formel

EP 0 582 198 A2



5

10

15

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>

worin R, R<sup>T</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, Y, T, Z, Q, A<sub>i</sub>, X<sub>i</sub>, q wie weiter unten definiert sind, oder miteinander verbunden sind und gemeinsam eine Gruppe der Formel

- CO - Q<sup>1</sup> - D - Q<sup>2</sup> - CO -

20

worin

Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>

unabhängig voneinander wie Q definiert sind und

D

eine divalente Gruppe der Formel CR'R'' oder C=O, wobei R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten,

25

R<sup>3</sup>

Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylthio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenylthio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinylthio, wobei jeder der letztgenannten 9 Reste jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro und Cyano substituiert ist, oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Nitro und Cyano substituiert ist, oder SiR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>, worin R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> und R<sup>c</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkynyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeuten, oder einen Rest der Formel Ar'X'-, worin Ar' und X' analog Ar bzw. X definiert sind,

30

X

O, S, NH-NH oder NR<sup>d</sup>, wobei R<sup>d</sup> analog R<sup>4</sup> definiert ist, oder -CH<sub>2</sub>O-, -CH<sub>2</sub>S-, -CH(Ar)O- oder -CH(Ar)S-

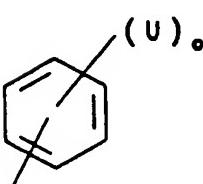
35

Ar

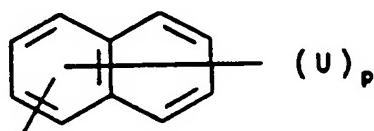
einen aromatischen Rest,

z. B. einen unsubstituierten oder substituierten Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroarylrest, vorzugsweise einen carbocyclischen oder carbobicyclischen Rest der Formel

40



oder



45

(U)

worin

für gleiche oder verschiedene Reste stehen, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Amino oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Haloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Haloalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylsulfonyl, wobei jeder der letztgenannten 8 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenylthio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinylthio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkoxy, Mono- und Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy carbonyl substituiert ist, und

vorzugsweise Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Haloalkyl, wie Trifluormethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Haloalkoxy, wie Difluormethoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, Nitro, Amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl)-amino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl)-amino oder Cyano bedeuten, und

0 eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, ist und

5 p eine ganze Zahl von 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 3, ist,  
oder Ar einen monocyclischen oder bicyclischen Heteroarylrest aus der Gruppe Furyl, Thienyl,  
Pyrrolyl, Pyrazollyl, Thiazollyl, Oxazollyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl und  
Chinolinyl, der jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise ein bis  
drei der genannten Reste U substituiert ist.

10 R Wasserstoff oder einen aliphatischen, aromatischen, heteroaromatischen, araliphatischen oder heteroaraliphatischen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen und mit gegebenenfalls einer oder mehreren funktionellen Gruppen, beispielsweise R einen Rest  
Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, Heterocycl, Phenyl oder Heteraryl.

20 C<sub>8</sub>-Alkenylthio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkoxy, Reste der Formeln -NR'R'' und -CO-NR'R'', wobei R' und R'' in den letztgenannten 3 Resten unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, Benzyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind oder gemeinsam mit dem N-Atom einen 3-bis 8-gliedrigen Heterocyclus, der noch bis zu 2 weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten und durch C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten, sowie (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-

30 *ny), carbonylamino, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyloxy)-carbonylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy)-carbonylamino, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyloxy)-carbonylamino, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyloxy)-carbonylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)-amino-carbonylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-carbonyloxy, das unsubstituiert oder durch Halogen, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl)-carbonyloxy, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl)-carbonyloxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy)-carbonyloxy, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyloxy)-carbonyloxy, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyloxy)-carbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylsulfonyl, Phenyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy,*

35 Phenyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy)-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, Phenoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy)-carbonyl, Phenoxy carbonyl, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)-carbonylamino und Phenyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)-carbonyloxy, wobei die letztgenannten 11 Reste im Phenylring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Haloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Haloalkoxy und Nitro

40 substituiert sind, und Reste der Formeln -SiR<sub>3</sub>', -O-SiR<sub>3</sub>', (R')<sub>3</sub>Si-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, -CO-O-NR'₂, -O-N=CR'₂, -N=CR'₂, -O-NR'₂, -CH(OR')₂ und -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH(OR')₂, worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Haloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Haloalkoxy und Nitro substituiert ist, oder

45 paarweise eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenkette und m = 0 bis 6 bedeuten, und einen substituierten Alkoxyrest der Formel R''O-CHR'''CH(OR'')-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, worin die R''' unabhängig von einander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder zusammen eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylengruppe und R'' Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten,  
substituiert ist.

50      R<sup>T</sup>      einen Rest der Formel -CO-R, -CS-R, -NR<sup>f</sup>R<sup>g</sup>, -N=CR<sup>h</sup>R<sup>i</sup> oder SiR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>, wobei R die genannte Bedeutung hat und R<sup>f</sup>, R<sup>g</sup>, R<sup>h</sup> und R<sup>i</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl, Benzyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind oder R<sup>f</sup> und R<sup>g</sup> gemeinsam mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der noch bis zu 2 weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten und durch C<sub>1</sub>-

**C<sub>4</sub>-Alkyl** substituiert sein kann, bedeuten und R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> und R<sup>c</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind,

Y und Z unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel in seinen verschiedenen Oxidationsstufen,

**EP 0 582 198 A2**

	R <sup>4</sup> und R <sup>5</sup>	vorzugsweise S, SO oder SO <sub>2</sub> , oder -NR <sup>a</sup> , wobei R <sup>a</sup> analog R <sup>4</sup> definiert ist, gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> -Alkenyl, C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> -Alkinyl, (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl)-carbonyl, wobei jeder der 4 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy und C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht direkt aneinander gebundene CH <sub>2</sub> -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkylthio, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkylsulfonyl, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkenylthio, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkinylthio, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkenyloxy, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkinyloxy, C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -Cycloalkyl, C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -Cycloalkoxy sowie Amino, Mono- und Di-(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl)-amino substituiert ist, oder Formyl, SiR <sup>a</sup> R <sup>b</sup> R <sup>c</sup> , worin R <sup>a</sup> , R <sup>b</sup> und R <sup>c</sup> unabhängig voneinander C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkenyl, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkinyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeuten, oder C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> -Cycloalkyl, C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> -Cycloalkenyl, Heterocyclyl mit 3 bis 7 Ringatomen, Aryl, Heteroaryl oder Arylcarbonyl, wobei jeder der letztgenannten 6 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkyl, Halogen, C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy und C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht direkt aneinander gebundene CH <sub>2</sub> -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkylthio, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkylsulfonyl, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkenylthio, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkinylthio, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkenyloxy, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkinyloxy, C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -Cycloalkyl, C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -Cycloalkoxy sowie Amino, Mono- und Di-(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl)-amino substituiert ist, oder .
5	R <sup>4</sup> und R <sup>5</sup>	vorzugsweise S, SO oder SO <sub>2</sub> , oder -NR <sup>a</sup> , wobei R <sup>a</sup> analog R <sup>4</sup> definiert ist, gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> -Alkenyl, C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> -Alkinyl, (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl)-carbonyl, wobei jeder der 4 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy und C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht direkt aneinander gebundene CH <sub>2</sub> -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkylthio, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkylsulfonyl, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkenylthio, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkinylthio, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkenyloxy, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkinyloxy, C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -Cycloalkyl, C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -Cycloalkoxy sowie Amino, Mono- und Di-(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl)-amino substituiert ist, oder Formyl, SiR <sup>a</sup> R <sup>b</sup> R <sup>c</sup> , worin R <sup>a</sup> , R <sup>b</sup> und R <sup>c</sup> unabhängig voneinander C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkenyl, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkinyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeuten, oder C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> -Cycloalkyl, C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> -Cycloalkenyl, Heterocyclyl mit 3 bis 7 Ringatomen, Aryl, Heteroaryl oder Arylcarbonyl, wobei jeder der letztgenannten 6 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkyl, Halogen, C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy und C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht direkt aneinander gebundene CH <sub>2</sub> -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkylthio, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkylsulfonyl, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkenylthio, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkinylthio, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkenyloxy, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkinyloxy, C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -Cycloalkyl, C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -Cycloalkoxy sowie Amino, Mono- und Di-(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl)-amino substituiert ist, oder .
10	R <sup>4</sup> und R <sup>5</sup>	vorzugsweise S, SO oder SO <sub>2</sub> , oder -NR <sup>a</sup> , wobei R <sup>a</sup> analog R <sup>4</sup> definiert ist, gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> -Alkenyl, C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> -Alkinyl, (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl)-carbonyl, wobei jeder der 4 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy und C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht direkt aneinander gebundene CH <sub>2</sub> -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkylthio, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkylsulfonyl, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkenylthio, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkinylthio, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkenyloxy, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkinyloxy, C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -Cycloalkyl, C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -Cycloalkoxy sowie Amino, Mono- und Di-(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl)-amino substituiert ist, oder Formyl, SiR <sup>a</sup> R <sup>b</sup> R <sup>c</sup> , worin R <sup>a</sup> , R <sup>b</sup> und R <sup>c</sup> unabhängig voneinander C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkenyl, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkinyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeuten, oder C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> -Cycloalkyl, C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> -Cycloalkenyl, Heterocyclyl mit 3 bis 7 Ringatomen, Aryl, Heteroaryl oder Arylcarbonyl, wobei jeder der letztgenannten 6 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkyl, Halogen, C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy und C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht direkt aneinander gebundene CH <sub>2</sub> -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkylthio, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkylsulfonyl, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkenylthio, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkinylthio, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkenyloxy, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkinyloxy, C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -Cycloalkyl, C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -Cycloalkoxy sowie Amino, Mono- und Di-(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl)-amino substituiert ist, oder .
15	R <sup>4</sup> und R <sup>5</sup>	vorzugsweise S, SO oder SO <sub>2</sub> , oder -NR <sup>a</sup> , wobei R <sup>a</sup> analog R <sup>4</sup> definiert ist, gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> -Alkenyl, C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> -Alkinyl, (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl)-carbonyl, wobei jeder der 4 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy und C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht direkt aneinander gebundene CH <sub>2</sub> -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkylthio, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkylsulfonyl, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkenylthio, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkinylthio, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkenyloxy, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkinyloxy, C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -Cycloalkyl, C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -Cycloalkoxy sowie Amino, Mono- und Di-(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl)-amino substituiert ist, oder Formyl, SiR <sup>a</sup> R <sup>b</sup> R <sup>c</sup> , worin R <sup>a</sup> , R <sup>b</sup> und R <sup>c</sup> unabhängig voneinander C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkenyl, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkinyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeuten, oder C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> -Cycloalkyl, C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> -Cycloalkenyl, Heterocyclyl mit 3 bis 7 Ringatomen, Aryl, Heteroaryl oder Arylcarbonyl, wobei jeder der letztgenannten 6 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkyl, Halogen, C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy und C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht direkt aneinander gebundene CH <sub>2</sub> -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkylthio, C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkylsulfonyl, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkenylthio, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkinylthio, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkenyloxy, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkinyloxy, C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -Cycloalkyl, C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -Cycloalkoxy sowie Amino, Mono- und Di-(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl)-amino substituiert ist, oder .
20	R <sup>4</sup> und R <sup>5</sup>	gemeinsam eine C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylen-kette oder C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkenylen-kette, welche unsubstituiert oder durch 1 oder 2 Reste aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy und Halogen substituiert ist,
25	R <sup>6</sup>	Wasserstoff, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkenyl, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkinyl, C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> -Aryl, Heteroaryl, Benzyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy, Acyloxy, wie (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl)-carbonyloxy oder unsubstituiertes und substituiertes Phenylcarbonyloxy, oder Hydroxy, -NH-CO-NH <sub>2</sub> , -NH-CS-NH <sub>2</sub> , Mono- und Di-(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl)-amino, -NH-Acyl, -NHSO <sub>2</sub> -(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl), C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> -Aryloxy, Heteroaryloxy, NH-SO <sub>2</sub> -Aryl oder NH-Aryl, worin Aryl bzw. Heteroaryl in den letztgenannten 4 Resten unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkyl, (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkoxy, (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Haloalkyl und (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Haloalkoxy substituiert ist,
30	T	O, S, NR <sup>7</sup> , NOR <sup>7</sup> oder NO-Acyl,
	Q	O oder S,
	q	eine ganze Zahl von 0 bis 4,
	i	eine Laufziffer, welche bei q ungleich 0 alle ganzen Zahlen von 1 bis q annimmt, wobei q die oben angegebene Bedeutung hat,
35	X <sub>i</sub>	unabhängig voneinander O, S, NR <sup>7</sup> , N-(A <sub>i</sub> -X <sub>i</sub> ) <sub>q</sub> -R
	A <sub>i</sub>	unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -Alkylen, C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> -Alkenylen, C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> -Alkinylen, C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -Cycloalkylen, C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -Cycloalkenylen, Heterocyclen, Arylen oder Heteroarylen und
40	R <sup>7</sup>	unabhängig voneinander H, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkenyl, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkinyl, C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -Cycloalkyl, C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -Cycloalkenyl, Heterocyclyl, Aryl oder Heteroaryl
		bedeuten.

In der Formel (I) und im folgenden können die Reste Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Wenn nicht speziell angegeben, sind bei diesen Resten die Kohlenstoffgerüste mit 1 bis 4 C-Atomen, bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 4 C-Atomen bevorzugt. Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw., bedeuten z. B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyle, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl- und Alkinylreste haben die Bedeutung der den Alkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste, Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl; Alkinyl bedeutet z.B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in-1-yl. Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor oder Chlor. Haloalkyl, -alkenyl und -alkinyl bedeuten durch Halogen teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkinyl, z.B. CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>FCHCl, CCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl; Haloalkoxy ist z.B. OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>. Entsprechendes gilt für Haloalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste. Aryl bedeutet beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl; Aryloxy bedeutet vorzugsweise die den genannten Arylresten

entsprechenden Oxy-Reste, insbesondere Phenoxy.

Heteroaryl bzw. Heteroaryl in Heteroaryloxy bedeutet beispielsweise Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Furyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl und Imidazolyl, aber auch bicyclische oder polycyclische aromatische oder araliphatische Verbindungen, z. B. Chinolinyl, Benzoxazolyl etc.

- 5 Substituiertes Aryl bzw. Aryloxy, Heteroaryl, Heteroaryloxy, Phenyl, Phenoxy, Benzyl, Benzyloxy bzw. substituierte bicyclische Reste mit aromatischen Anteilen bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise ein oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen, Alkyl, Haloalkyl, Alkoxy, Haloalkoxy, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Alkoxy carbonyl, Alkyl carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl,
- 10 Mono- und Dialkylamino, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl bedeuten und bei Resten mit C-Atomen solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2, bevorzugt sind. Bevorzugt sind dabei in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z. B. Fluor und Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Haloalkoxy, Nitro und Cyano. Besonders bevorzugt sind dabei die Substituenten Methyl, Methoxy und Chlor.
- 15 Gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist z.B. Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Halogenalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, z.B. o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyle, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und - Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl, o-, m- und p-Methoxyphenyl.
- 20 Ein drei- bis siebengliedriger wie oben beschriebener heterocyclischer Rest ist vorzugsweise von Benzol abgeleitet, wovon mindestens ein CH durch N und/oder mindestens zwei benachbarte CH-Paare durch NH, S und/oder O ersetzt sind. Der Rest kann benzokondensiert sein. Er ist gegebenenfalls teilweise oder vollständig hydriert und wird dann auch als Heterocyclyl bezeichnet. Es kommen insbesondere Reste wie Oxiranyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Dioxolanyl, Pyrazolyl, Morpholyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Indolyl, Chinolinyl, Pyrimidyl, Azepinyl, Triazolyl, Thienyl und Oxazolyl in Frage.
- 25 Acyl bedeutet beispielsweise Formyl, Alkyl carbonyl wie (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)-carbonyl, Phenyl carbonyl, wobei der Phenylring substituiert sein kann, z. B. wie oben für Phenyl gezeigt, oder Alkyloxycarbonyl, Phenyloxycarbonyl, Benzyloxycarbonyl, Alkylsulfonyl und andere Reste von organischen Säuren.

- 30 Manche Verbindungen der Formel I enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder Doppelbindungen, die in der allgemeinen Formel I nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereomere, E- und Z-Isomere sowie deren Gemische sind jedoch alle von der Formel I umfaßt.

- 35 Die Verbindungen der Formel I, welche von Carbonsäuren abgeleitet sind, können Salze bilden, bei denen der Rest R durch ein Äquivalent eines für die Landwirtschaft geeigneten Kations ersetzt wird. Diese Salze sind beispielsweise Metall-, insbesondere Alkali- oder Erdalkalisalze, aber auch Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen sowie Salze, die als Kationen Sulfonium- oder Phosphoniumionen enthalten.

- 40 Als Salzbildner eignen sich besonders Metalle und organische Stickstoffbasen, vor allem quartäre Ammoniumbasen. Hierbei kommen als zur Salzbildung geeignete Metalle Erdalkalimetalle, wie Magnesium oder Calcium, vor allem aber Alkalimetalle in Betracht, wie Lithium und insbesondere Kalium und Natrium.

- 45 Beispiele für zur Salzbildung geeignete Stickstoffbasen sind primäre, sekundäre oder tertiäre, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls am Kohlenwasserstoffrest hydroxylierte Amine, wie Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, die vier isomeren Butylamine, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Di-n-butylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Morphinol, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Chinuclidin, Pyridin, Chinolin, Isochinolin sowie Methanolamin, Ethanolamin, Propanolamin, Dime-

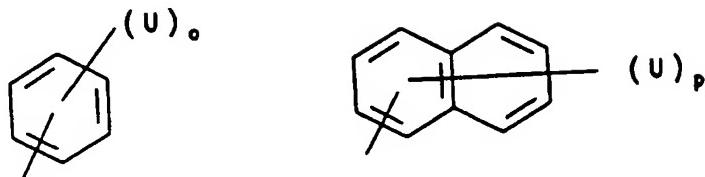
- 50 thanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin.
- Beispiele für quartäre Ammoniumbasen sind Tetraalkylammoniumkationen, in denen die Alkylreste unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen sind, wie das Tetramethylammoniumkation, das Tetraethylammoniumkation oder das Trimethylethylammoniumkation, sowie weiterhin das Trimethylbenzylammoniumkation, das Triethylbenzylammoniumkation und das Trimethyl-2-hydroxyethylammoniumkation.

- 55 Besonders bevorzugt als Salzbildner sind das Ammoniumkation und Di- sowie Trialkylammoniumkationen, in denen die Alkylreste unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls durch eine Hydroxylgruppe substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppen darstellen, wie beispielsweise das Dimethylammoniumkation, das Trimethylammoniumkation, das Triethylammoniumkation, das Di-(2-hydroxyethyl)-ammoniumkation und das Tri-(2-hydroxyethyl)-ammoniumkation.

Von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze, worin

R<sup>3</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Trimethylsilyl, Triethylsilyl oder ein Rest der Formel Ar'X'-, worin Ar' und X' analog Ar bzw. X definiert sind,

X O, S, NH, NCH<sub>3</sub> oder NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
Ar einen Rest der Formel



- |  |  |
|--|--|
|  | worin  |
| (U)  | für gleiche oder verschiedene Reste stehen, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom und Iod, Cyano, Nitro, Amino oder C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Haloalkyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Haloalkoxy, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy, Mono-(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl)-amino, Di-(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl)-amino, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylothio oder C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylsulfonyl, und  |
| o  | eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und  |
| p  | eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, oder  |
| Ar   | einen monocyklischen oder bicyclischen Heteroarylrest aus der Gruppe Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl und Chinolinyl, der unsubstituiert oder durch ein bis drei der vorstehend genannten Reste U substituiert ist, bedeuten.  |
| Von besonderem Interesse sind auch Verbindungen der genannten Formel (I) und deren Salze, worin  |  |
| R  | Wasserstoff, C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkyl, C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> -Cycloalkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkenyl oder C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkinyl, Heterocyclyl, Phenyl oder Heteroaryl ist,  |
|  | wobei jeder der letztgenannten 7 Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Cyano, Thio, Nitro, Hydroxy, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, letzteres nur für den Fall cyclischer Reste, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Haloalkyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkenyloxy, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkinyloxy, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Haloalkoxy, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylothio, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkenylthio, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyloxy, C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -Cycloalkyl, C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -Cycloalkoxy, Amino, Mono- und Di-(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl)-amino, (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -nilylthio, C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -Cycloalkyl, C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -Cycloalkoxy, Reste der Formeln -SiR' <sub>3</sub> , -O-NR' <sub>2</sub> , -O-N=CR' <sub>2</sub> , -N=CR' <sub>2</sub> , worin die R' in den Alkoxy)-carbonyl, Reste der Formeln -SiR' <sub>3</sub> , -O-N=CR' <sub>2</sub> , -N=CR' <sub>2</sub> , worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -Alkyl oder Phenyl oder paarweise eine C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -Alkylenkette bedeuten, substituiert ist, bedeutet oder |
| Verbindungen, worin  |  |
| R <sup>T</sup>   | einen Rest der Formel -CO-R, -NR'R <sup>g</sup> oder -N=CR <sup>h</sup> R <sup>i</sup> , wobei R, R', R <sup>g</sup> , R <sup>h</sup> und R <sup>i</sup> die genannten Bedeutungen haben, bedeutet.  |
| Vorzugsweise bedeutet R Wasserstoff, C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkyl, C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -Cycloalkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkenyl oder C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -Alkinyl, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Cyano, Nitro, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkenyloxy, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkinyloxy, C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -Cycloalkyl, C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -Cycloalkoxy, Mono- und Di-(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl)-amino, Reste der Formeln -SiR' <sub>3</sub> , -O-N=CR' <sub>2</sub> , -N=CR' <sub>2</sub> , worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -Alkyl oder Phenyl oder paarweise eine C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -Alkylenkette bedeuten, substituiert ist. |  |
| R <sup>T</sup>   | bedeutet vorzugsweise -CO-R, wobei R die genannte Bedeutung hat, oder -NR'R <sup>g</sup> oder -N=CR <sup>h</sup> R <sup>i</sup> , worin  |
| R <sup>f</sup> , R <sup>g</sup>  | unabhängig voneinander H, C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -Alkyl, Benzyl oder Phenyl oder gemeinsam mit dem N-Atom Pyrrolidin-1-yl, Piperidin-1-yl, Morphin-4-yl, Piperazin-1-yl oder Imidazol-1-yl, bzw.   |
| R <sup>h</sup> , R <sup>i</sup>  | unabhängig voneinander H, C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -Alkyl, Benzyl oder Phenyl bedeuten.  |
| Von besonderem Interesse sind auch Verbindungen der genannten Formel (I) und deren Salze, worin  |  |
| R <sup>4</sup> und R <sup>5</sup>  | gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkenyl, C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -Alkinyl, C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -Cycloalkyl oder C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -Cycloalkenyl bedeuten,   |
| sowie solche Verbindungen, worin   |  |
| R <sup>6</sup>   | Wasserstoff, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, Phenyl, Benzyl, Hydroxy, NH-CO-NH <sub>2</sub> , -NH-Aryl oder C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy bedeutet.  |
| Von besonderem Interesse sind auch Verbindungen der genannten Formel (I) und deren Salze, worin  |  |
| T  | O, S oder NR <sup>7</sup> , vorzugsweise O oder NR <sup>7</sup> .  |
| Q  | O oder S, vorzugsweise O,  |
| q  | eine ganze Zahl von 0 bis 4,   |
| i  | eine Laufziffer, welche bei q ungleich 0 alle ganzen Zahlen von 1 bis q annimmt, wobei q die   |

EP 0 582 198 A2

- oben angegebene Bedeutung hat,  
 X<sub>i</sub> unabhängig voneinander O, S, NR<sup>7</sup>, N-(A<sub>i</sub>-X<sub>i</sub>)<sub>q</sub>-R  
 A<sub>i</sub> unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylen, C<sub>5</sub>-6-Cycloalkylen, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen,  
 5 R<sup>7</sup> unabhängig voneinander H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, bedeuten.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) und deren Salze, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Reste der Formel

10



15

oder CN worin R, T, Q, A<sub>i</sub>, X<sub>i</sub>, und q die genannten Bedeutungen haben, bedeuten.

- Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen, vorzugsweise Getreide-, Reis- oder Maispflanzen, vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der in Formel I bzw. deren Salz vor, nach oder gleichzeitig mit dem obengenannten herbiziden Wirkstoff auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Verbindungen der Formel I oder deren Salzen zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden.

- 25 Einige der Verbindungen der allgemeinen Formel I sind bekannt, wie z. B. 2-(Chinolin-8-yl-mercanto)-malonsäurediethylester und 2-(Chinolyl-8-mercanto)-acetessigsäureethylester (G. Buchmann, J. prakt. Chem. 1965, 141); 4-Chlor-phenoxymalonsäurediethylester (J. Izv. Sibirsk. Ord. Akad. Nauk. SSSR 1962 (11), 145-8, s. Chem. Abstracts 59: 5051 g (1963)). Ihre Safenerwirkung war aber bisher nicht bekannt.

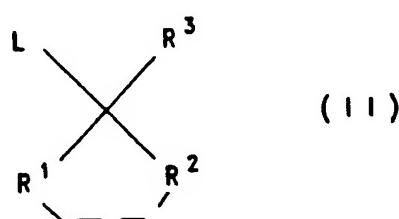
Gegenstand der Erfindung sind auch alle bisher nicht bekannten Verbindungen der Formel I.

- 30 Die Verbindungen der allgemeinen Formel I lassen sich nach allgemein bekannten Verfahren herstellen; siehe beispielsweise EP-A-4433; J. Am. Chem. Soc. 62 (1990) 1154; J. Org. Chem. 36 (1971) 3646; Chem. Abstr. 111 (1988) 133625 q; EP-A-326328; J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 712; Ukr. Khim. Zh. (Russ.Ed.) 56 (1990) 638; Chem. Abstr. 114 (1991) 42155 g; Chem. Pharm. Bull. 17 (1969) 419; Chem. Lett. 1973, 287; J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1979, 50; Bull. Chem. Soc. Jpn. 45 (1972) 866; J. Org. Chem. 39 (1974) 1233 und dort zitierte Literatur.

35 So kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I in der Weise erfolgen, daß man

- a) eine Verbindung der Formel Ar-X-H, in der Ar und X die bei Formel I genannte Bedeutung haben, mit einer Verbindung der Formel II,

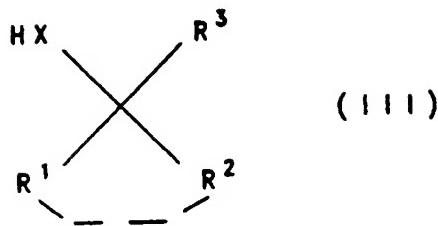
40



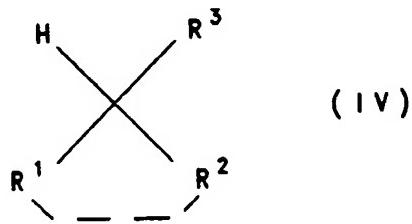
45

- worin  
 L eine Abgangsgruppe, wie z. B. Chlor, Brom, Methansulfonyl oder Toluolsulfonyl, bedeutet und  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> wie bei der genannten Formel I definiert sind,  
 umsetzt oder  
 b) eine Verbindung der Formel Ar-W mit einer Verbindung der Formel III,

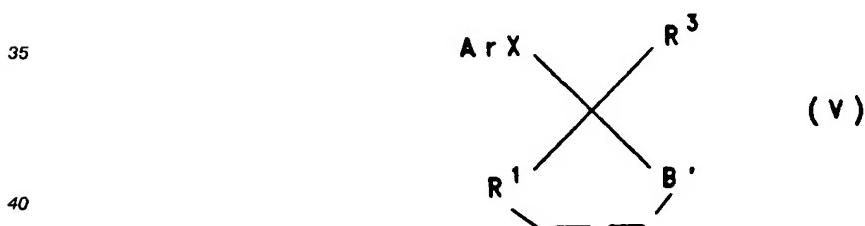
EP 0 582 198 A2



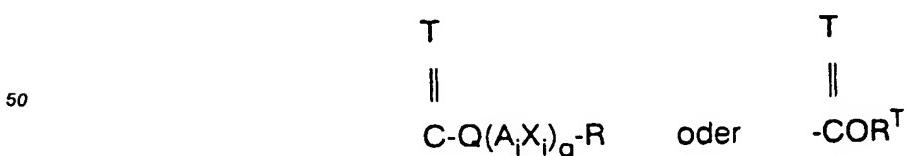
- 10 wobei  
W eine Abgangsgruppe, wie z. B. Chlor, Brom, Methansulfonyl oder Toluolsulfonyl bedeutet und  
Ar, X, R¹, R² und R³ wie bei der genannten Formel I definiert sind, umsetzt oder  
15 c) eine Verbindung der Formel Ar-X-W mit einer Verbindung der Formel IV,



- 25 wobei  
W eine Abgangsgruppe wie z.B. Chlor, Methansulfonyl, Toluolsulfonyl, Dialkylamino, Diacylamino, Arylthio bedeutet, und  
30 Ar, X, R¹, R² und R³ wie bei Formel I definiert sind,  
umsetzt oder  
d) ein Aryl- oder Heteroaryloxycarbonsäurederivat der Formel V



- worin  
45 Ar, X, R¹ und R³ wie bei Formel I definiert sind und B' eine Gruppe der Formeln



oder R¹ und B' miteinander verbunden sind und gemeinsam eine Gruppe der Formel  $-CO-Q^1-D-Q^2-CO-$  bedeuten, wobei T, Q, A<sub>i</sub>, X<sub>i</sub>, q, R, RT, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> und D analog den gleichnamigen Resten in Formel I definiert sind, mit Alkoholen oder Mercaptanen umestert.

Die Umsetzungen nach Variante a) erfolgen vorzugsweise in dipolar aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, Methylisobutylketon, Dioxan oder Aceton bei erhöhter Temperatur.

## EP 0 582 198 A2

tur, insbesondere zwischen 40 und 180 °C in Gegenwart einer Base, insbesondere Alkalicarbonaten, wie z. B. Kaliumcarbonat.

Die Umsetzungen nach Variante b) werden vorzugsweise in aprotischen Lösungsmitteln wie Toluol, N,N-Dimethylformamid, Acetonitril, Methylisobutylketon, Dioxan oder Aceton bei erhöhter Temperatur, insbesondere zwischen 40 und 180 °C, in Gegenwart einer Base, insbesondere Alkalicarbonaten, wie z. B. Kaliumcarbonat, durchgeführt.

Die Umsetzungen nach Variante c) erfolgen vorzugsweise in aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methylchlorid oder in Alkoholen wie Methanol, Ethanol bei Normaltemperatur bis erhöhte Temperatur, insbesondere zwischen 20 und 100 °C in Gegenwart einer Base, insbesondere Akalalkoholaten, wie z. B. Natriummethanolat oder Natriumethanolat.

Die Umesterungen bzw. Amidierungen nach Variante d) erfolgen vornehmlich in der Weise, daß eine Verbindung der Formel V in Gegenwart von Titanalkoholaten als Katalysator mit den Alkoholen bzw. den Aminen bei erhöhten Temperaturen, insbesondere bei Rückflußtemperatur des Reaktionsgemisches, umgesetzt wird.

Verbindungen der Formel I reduzieren oder unterbinden phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden, die beim Einsatz der Herbizide in Nutzpflanzenkulturen auftreten können, und können deshalb in üblicher Weise als Antidote oder Safener bezeichnet werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I können zusammen mit herbiziden Wirkstoffen oder in beliebiger Reihenfolge ausgebracht werden und sind dann in der Lage, schädliche Nebenwirkungen dieser Herbizide bei Kulturpflanzen zu reduzieren oder völlig aufzuheben, ohne die Wirksamkeit dieser Herbizide gegen Schadpflanzen zu beeinträchtigen.

Hierdurch kann das Einsatzgebiet herkömmlicher Pflanzenschutzmittel ganz erheblich erweitert werden. Herbizide, deren phytotoxische Nebenwirkungen auf Kulturpflanzen mittels Verbindungen der Formel I herabgesetzt werden können, sind z.B. Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxo-, Naphthoxy- und Phenoxy-phenoxy carbonsäurederivate sowie Heteroaryloxy-phenoxy alkancarbonsäurederivate, wie Chinolyloxy-, Chinoxalyloxy-, Pyridyloxy-, Benzoxalyloxy- und Benzthiazolyloxy-phenoxy alkancarbonsäureester, Cyclohexandionabkömmlinge, Imidazolinone, Pyrimidyloxy-pyridincarbonsäurederivate, Pyrimidyloxy-benzoësäure-derivate, Sulfonylharnstoffe, Triazolopyrimidin-sulfonamid-derivate und S-(N-Aryl-N-alkylcarbamoylmethyl)-dithiophosphorsäureester. Bevorzugt sind dabei Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxy-phenoxy carbonsäureester und -salze, Sulfonylharnstoffe und Imidazolinone.

Geeignete Herbizide, die mit den erfindungsgemäßen Safenern kombiniert werden können, sind beispielsweise:

A) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxy carbonsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl-, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkenyl- und (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alkinylester wie

- 35      A1) Phenoxy-phenoxy- und Benzyloxy-phenoxy-carbonsäure-derivate, z.B.  
2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofop-methyl),  
2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-2601548),  
2-(4-(4-Brom-2-fluorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),  
2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-2433067),  
40      2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),  
2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)propionsäuremethylester (s. DE-A-2417487),  
4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-säureethylester,  
2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-2433067),  
45      A2) "Einkernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z.B.  
2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (s. EP-A-2925),  
2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A-3114),  
2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester (s. EP-A-3890),  
2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäure-ethylester (s. EP-A-3890),  
50      2-(4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A-191736),  
2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester (Fluazifop-butyl),  
A3) "Zweikernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z.B.  
2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester und -ethylester (Quizalofop-methyl und -ethyl),  
2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. J. Pest. Sci. Vol. 10, 61 (1985)),  
55      2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure und -2-isopropylidenaminoxyethylester (Propaquizafop u. Ester),  
2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (Fenoxaprop-ethyl), dessen D(+) Isomer (Fenoxaprop-P-ethyl) und

2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yloxy)-phenoxypropionsäureethylester (s. DE-A-2640730),

2-(4-(6-Chlorchinoxalyloxy)-phenoxy-propionsäure-tetrahydrofur-2-ylmethyl-ester (s. EP-A 323 727),

B) Herbizide aus der Sulfonylharnstoff-Reihe, wie z.B. Pyrimidin- oder Triazinylaminocarbonyl-[benzol-, pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)alkylamino]-sulfamide. Bevorzugt als Substituenten am Pyrimidinring oder Triazinring sind Alkoxy, Alkyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Halogen oder Dimethylamino, wobei alle Substituenten unabhängig voneinander kombinierbar sind. Bevorzugte Substituenten im Benzol-, Pyridin-, Pyrazol-, Thiophen- oder (Alkylsulfonyl)alkylamino-Teil sind Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Alcoxycarbonyl, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkoxyaminocarbonyl, Alkyl, Alkoxyaminocarbonyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxyalkyl, (Alkansulfonyl)alkylamino.

10 Geeignete Sulfonylharnstoffe sind beispielsweise

B1) Phenyl- und Benzylsulfonylharnstoffe und verwandte Verbindungen, z.B.

1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Chlorsulfuron),

1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Chlorimuron-ethyl),

1-(2-Methoxypyhenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Metsulfuron-methyl),

15 1-(2-Chlorethoxy-phenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Triasulfuron),

1-(2-Methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)harnstoff (Sulfometuron-methyl),

1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylharnstoff (Trabenuron-methyl),

1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)harnstoff (Bensulfuron-methyl),

20 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)pyrimidin-2-yl)harnstoff (Primisulfuron-methyl),

3-(4-Ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)-harnstoff (s. EP-A-79683),

3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)-harnstoff (s. EP-A-79683),

25 B2) Thienylsulfonylharnstoffe, z.B. 1-(2-Methoxycarbonylthiophen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Thifensulfuron-methyl),

B3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe, z.B.

1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Pyrazosulfuron-methyl),

3-Chlor-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methyl-pyrazol-4-carbonsäuremethylester (s. EP 282613),

5-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl-carbamoylsulfamoyl)-1-(2-pyridyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester (NC-330, s. Brighton Crop Prot. Conference - Weeds - 1991, Vol. 1, 45 ff.),

35 B4) Sulfondiamid-Derivate, z.B.

3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylaminosulfonyl)harnstoff (Amidosulfuron) und Strukturanaloge (s. EP-A-0131258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz 1990, Sonderheft XII, 489-497),

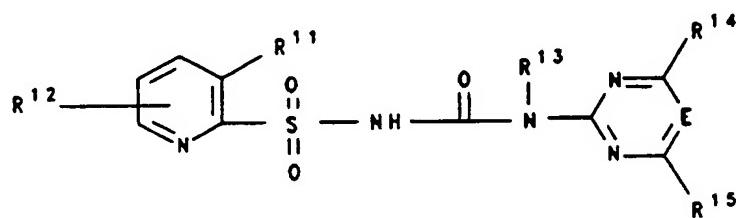
B5) Pyridylsulfonylharnstoffe, z.B.

1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpyridin-2-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Nicosulfuron),

40 1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)harnstoff (DPX-E 9636, s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1989, S. 23 ff.),

Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie in DE-A-4000503 und DE-A-4030577 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel

45



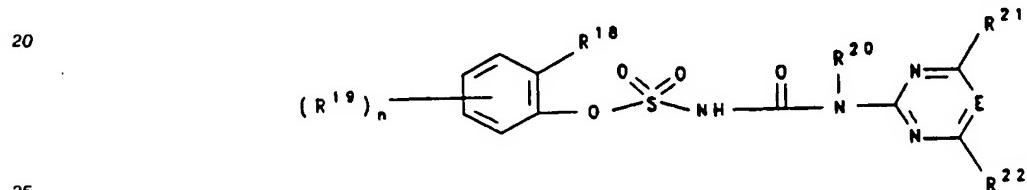
55

worin

E CH oder N vorzugsweise CH,  
R<sup>11</sup> Iod oder NR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>,

**EP 0 582 198 A2**

R<sup>12</sup> H, Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Haloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Haloalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylthio, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy)-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy)-carbonyl, Mono- oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl)-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl-sulfinyl oder -sulfonyl, SO<sub>2</sub>-NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup> oder CO-NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, insbesondere H,  
 5 R<sup>a</sup>,R<sup>b</sup> unabhängig voneinander H, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkinyl oder zusammen -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- , -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- oder (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-,  
 R<sup>13</sup> H oder CH<sub>3</sub>,  
 R<sup>14</sup> Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Haloalkyl, vorzugsweise CF<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Haloalkoxy, vorzugsweise OCHF<sub>2</sub> oder OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>,  
 10 R<sup>15</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Haloalkoxy, vorzugsweise OCHF<sub>2</sub>, oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy, und  
 R<sup>16</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und  
 R<sup>17</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl oder  
 R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> gemeinsam eine Kette der Formel -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>2</sub> bedeuten,  
 z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methylaminopyridin-2-yl)-  
 15 sulfonylharnstoff, oder deren Salze,  
 B6) Alkoxyphenoxy sulfonylharnstoffe, wie sie in EP-A-0342569 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,  
 30 R<sup>18</sup> Ethoxy, Propoxy oder isopropoxy,  
 R<sup>19</sup> Wasserstoff, Halogen, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy)-carbonyl, vorzugsweise in 6-Position am Phenylring,  
 n 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1,  
 R<sup>20</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl,  
 35 R<sup>21</sup>,R<sup>22</sup> unabhängig voneinander Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Haloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Haloalkoxy oder (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy)-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, vorzugsweise OCH<sub>3</sub> oder CH<sub>3</sub>, bedeuten, z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze,

und andere verwandte Sulfonylharnstoffderivate und Mischungen daraus,

40 C) Chloracetanilid-Herbicide wie  
 N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid (Alachlor),  
 N-(3'-Methoxyprop-2'-yl)-2-methyl-6-ethyl-chloracetanilid (Metolachlor),  
 N-(3-Methyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl-methyl)-chloressigsäure-2,6-dimethylanilid,  
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloressigsäureamid (Metazachlor),  
 45 D) Thiocarbamate wie  
 S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat (EPTC) oder  
 S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat (Butylate),  
 E) Cyclohexandion-Derivate wie  
 3-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-hydroxy-6,6-dimethyl-2-oxocyclohex-3-encarbonsäuremethylester (Alloxydim),  
 50 2-(1-Ethoximinobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Sethoxydim),  
 2-(1-Ethoximinobutyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Cloproxydim),  
 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminobutyl)-5-[2-(ethylthio)propyl]-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on,  
 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminopropyl)-5-[2-(ethylthio)propyl]-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Clethodim),  
 55 2-(1-(Ethoxylimino)-butyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-cyclohex-2-enon (Cycloxydim), oder  
 2-(1-Ethoxyliminopropyl)-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Tralkoxydim),  
 F) 2-(4-Akyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-benzoësäurederivate oder 2-(4-Akyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-heteroacrylcabonsäurederivate wie z.B.  
 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methylbenzoësäuremethylester und

EP 0 582 198 A2

2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-4-methylbenzoësäure (Imazamethabenz),  
5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethapyr),  
2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-chinolin-3-carbonsäure (Imazaquin),  
2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazapyr),  
5-Methyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethamethapyr),  
G) Triazolopyrimidinsulfonamidderivate, z. B.  
N-(2,6-Difluorphenyl)-7-methyl-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid (Flumetsulam),  
N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-5,7-dimethoxy-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid,  
N-(2,6-Difluorphenyl)-7-fluor-5-methoxy-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid  
10 N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-7-chlor-5-methoxy-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid,  
N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl)-5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo-(1,5-c)-pyrimidin-2-sulfonamid  
(siehe z. B. EP-A-343 752, US- 4 988 812),  
H) Benzoylcyclohexandionederivate, z. B.  
2-(2-Chlor-4-methylsulfonylbenzoyl)-cyclohexan-1,3-dion (SC-0051, s. EP-A-137963),  
15 2-(2-Nitrobenzoyl)-4,4-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (s. EP-A-274634),  
2-(2-Nitro-3-methylsulfonylbenzoyl)-4,4-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (s. WO-91/13548),  
J) Pyrimidinyloxy-pyrimidincarbonsäure- bzw. Pyrimidinyloxy-benzoësäure-Derivate z.B.  
3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäurebenzylester(EP-A-249 707),  
3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäuremethylester(EP-A-249 707),  
20 2,6-Bis[4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl]-oxy]-benzoësäure (EP-A-321 846),  
2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoësäure-(1-ethoxycarbonyloxyethyl)-ester (EP-A-472 113)  
und  
K) S-(N-Aryl-N-alkyl-carbamoylmethyl)-dithiophosphorsäureester wie S-[N-(4-Chlorphenyl-N-isopropyl-  
carbamoylmethyl)-O,O-dimethyl-dithiophosphat (Anilosof).

25 Die obengenannten Herbizide der Gruppen A bis K sind dem Fachmann bekannt und in der Regel in "The Pesticide Manual", British Crop Protection Council, 9. Auflage 1991 oder 8. Auflage 1987 oder in "Agricultural Chemicals Book II, Herbicides", by W.T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, USA 1990 oder in "Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA 1990 beschrieben. Imazethamethapyr ist aus Weed Techn. 1991, Vol. 5, 430-438 bekannt.

30 30 Die herbiziden Wirkstoffe und die erwähnten Safener können zusammen (als fertige Formulierung oder im Tank-mix-Verfahren) oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander ausgebracht werden. Das Gewichtsverhältnis Safener:Herbizid kann innerhalb weiter Grenzen variieren und ist vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 10:1, insbesondere von 1:10 bis 5:1. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid und Safener sind vom Typ des verwendeten Herbizids oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes abhängig und lassen sich von Fall zu Fall durch entsprechende Vorversuche ermitteln.

35 Haupteinsatzgebiete für die Anwendung der Safener sind vor allem Getreidekulturen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Reis, Mais, Sorghum, aber auch Baumwolle und Sojabohne, vorzugsweise Getreide, Reis und Mais.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Safener der Formel I ist bei deren Kombination mit 40 Herbiziden aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe und/oder Imidazolinone sowie mit Herbiziden vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäuredervate festzustellen.

Einige Herbizide dieser Strukturklassen können speziell in Getreidekulturen und/oder Mais sowie Reis nicht oder nicht genügend selektiv eingesetzt werden. Durch die Kombination mit den erfindungsgemäßen Safenern sind auch bei diesen Herbiziden in Getreide, Mais oder Reis hervorragende Selektivitäten zu erreichen.

Die Safener der Formel I können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatfurchen eingebracht oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Vorauflaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die 45 Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit dem Herbizid. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

Die benötigten Aufwandmengen der Safener können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb weiter Grenzen schwanken und liegen in der Regel im Bereich von 0,001 bis 5 kg, vorzugsweise 55 0,005 bis 0,5 kg Wirkstoff je Hektar.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid auf die Pflanzen,

Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

Gegenstand der Erfindung sind auch pflanzenschützende Mittel, die einen Wirkstoff der Formel I und übliche Formulierungshilfsmittel enthalten, sowie herbizide Mittel, die einen Wirkstoff der Formel I und ein Herbizid sowie im Bereich des Pflanzenschutzes übliche Formulierungshilfsmittel enthalten.

5 Die Verbindungen der Formel I und deren Kombinationen mit einem oder mehreren der genannten Herbizide können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate (SL), konzentrierte Emulsionen (EW) wie Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl-Emulsionen, 10 versprühbare Lösungen oder Emulsionen, Kapselsuspensionen (CS), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen, Suspensionskonzentrate, Stäubemittel (DP), ölmischbare Lösungen (OL), Beizmittel, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, Granulate für die Boden- bzw. Streuapplikation, wasserlösliche Granulate (SG), wasserdispersierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

15 Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere 20 Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v.Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, 25 "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

30 Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispersierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole und Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate oder Alkylarylsulfonate und Dispersermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

35 Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylo oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether,

40 Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte (z.B. Blockpolymere), Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxyethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomenerde.

45 Granulate können entweder durch Verdünnen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

50 Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe der Formel I (Antidot) oder des Antidot/Herbizid-Wirkstoffgemisches und 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, eines Tensides.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten beträgt die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 80 Gew.-% Wirkstoffe. Staubförmige Formulierungen enthalten etwa 1 bis 20 Gew.-% an Wirkstoffen, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 20 Gew.-% Wirkstoffe. Bei Granulaten wie wasserdispersierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig

## EP 0 582 198 A2

oder fest vorliegt. In der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

5 Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Granulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids u.a. variiert die  
10 erforderliche Aufwandmenge der "Antidots".

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

### A. Formulierungsbeispiele

- 15 a) Ein Stäubmittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und eine Verbindung der Formel I und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.  
b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der  
20 Formel I, 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.  
c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der  
25 Formel I, 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykolether (<sup>R</sup>Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 277 °C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.  
d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel I, 75 Gew.-Teilen Cyclohex-  
30 anon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertem Nonylphenol als Emulgator.  
e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten, indem man

75 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus  
35 einem Herbizid und einem Safener der Formel I,

10 " ligninsulfonsaures Calcium,

5 " Natriumlaurylsulfat,

40 3 " Polyvinylalkohol und

7 " Kaolin

mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

50 f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man

25 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel I,

- 5      5      "      2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,  
2      "      oleoylmethyltaurinsaures Natrium,  
10     1      "      Polyvinylalkohol,  
10     17     "      Calciumcarbonat und  
50     50     "      Wasser

15     auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

B. Herstellungsbeispiele

- 20    1. 2-Phenoxymalonsäurediethylester (Beispiel 2 aus Tabelle 1):

22,1 g (160 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 30 ml Aceton suspendiert, mit 7,5 g (80 mmol) Phenol in 100 ml Aceton versetzt und 1 h auf Rückflußtemperatur erhitzt. Anschließend wurden 15,5 g (80 mmol) 2-Chlormalonsäurediethylester in 100 ml Aceton zugetropft und das Gemisch 10 h unter Rückfluß gekocht.

25    Man engte im Vakuum ein und nahm den Rückstand in Methylenechlorid auf. Die organische Phase wurde mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographie (Kieselgel, Heptan/Diethylether 2:1) des Rückstandes ergab 15,5 (77 % d. Th.) 2-Phenoxymalonsäurediethylester als farblose Flüssigkeit.

- 30    2. 2-(3,4-Dichlorphenoxy)-3-keto-butansäureethylester (Beispiel 38 aus Tabelle 1):

35    13,0 g (80mmol) 3,4-Dichlorphenol und 12,2 g (88 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 400 ml Aceton 30 min auf Rückflußtemperatur erhitzt. Anschließend wurden 15,8 g (96 mmol) 2-Chloracetessigsäureethylester zugetropft und das Gemisch 8 h unter Rückfluß gekocht. Man engte im Vakuum ein und versetzte den Rückstand mit Wasser. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographie des Rückstandes ergab 15,8 g (68% d. Th.) 2- (3,4-Dichlorphenoxy)-3-keto-butansäureethylester als Öl.

In den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 sind die obengenannten Herstellungsbeispiele mit weiteren Beispielen für Verbindungen der Formel I aufgeführt, die in analoger Weise hergestellt werden.

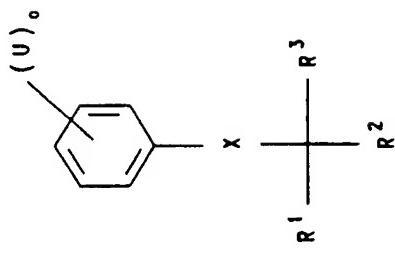
40

45

50

55

Tabelle 1:



Verwendete Abkürzung: Bz = Benzyl

Bsp.	X	(U) <sub>o</sub>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
1	O	H	COOH	COO-H	H	
2	O	H	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	(1.4902)
3	O	H	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	H	(1.4765)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Bsp	X	(U) <sub>o</sub>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] ( $\eta_D^{30}$ )
4	0	H	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	H	(1.4700)
5	0	4-Cl	COOH	COOH	H	
6	0	4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	(1.5000)
7	0	4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	H	(1.4869)
8	0	4-Cl	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	H	(1.4790)
9	0	4-Cl	COO-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	COO-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	
10	0	4-Cl	COO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (η)	COO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (η)	H	
11	0	4-Cl	COO-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (l)	COO-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (l)	H	
12	0	4-Cl	COOH	COOH	CH <sub>3</sub>	
13	0	4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	(1.4920)
14	0	4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Bz	

Bsp.	X	(U) <sub>o</sub>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] ( $\eta_D^{30}$ )
15	O	4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	H	$n_D^{21}$ : 1.5162
16	O	4-Cl	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	H	
17	O	4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	
18	O	4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(=NOH)-CH <sub>3</sub>	H	
19	O	4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	
20	O	4-Cl	CO-CH <sub>3</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	H	
21	O	4-Cl	C(=NOH)-CH <sub>3</sub>	C(=NOH)-CH <sub>3</sub>	H	
22	O	4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	H	
23	O	4-Cl	CN	CN	H	
24	O	2,4-Cl <sub>2</sub>	COOH	COOH	H	
25	O	2,4-Cl <sub>2</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	(1.5139)

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Bsp	X	(U) <sub>0</sub>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
26	O	2,4-Cl <sub>2</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	H	(1.4931)
27	O	2,4-Cl <sub>2</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	H	(1.4837)
28	O	2,4-Cl <sub>2</sub>	COOH	CO-CH <sub>3</sub>	H	
29	O	2,4-Cl <sub>2</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	H	
30	O	2,4-Cl <sub>2</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	H	
31	O	2,4-Cl <sub>2</sub>	COONa	CO-CH <sub>3</sub>	H	
32	O	2,4-Cl <sub>2</sub>	COOK	CO-CH <sub>3</sub>	H	
33	O	2,4-Cl <sub>2</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	H	
34	O	2,4-Cl <sub>2</sub>	CN	CN	H	
35	O	2,4-Cl <sub>2</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	H	
36	O	3,4-Cl <sub>2</sub>	COOH	COOH	H	

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Bsp	X	(U) <sub>o</sub>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
37	0	3,4-Cl <sub>2</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	(1.5117)
38	0	3,4-Cl <sub>2</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	H	(1.4950)
39	0	3,4-Cl <sub>2</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	H	(1.4857)
40	0	3,4-Cl <sub>2</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	H	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1.5131
41	0	3,4-Cl <sub>2</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	H	
42	0	3,4-Cl <sub>2</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	
43	0	3,4-Cl <sub>2</sub>	CN	CN	H	
44	0	3,4-Cl <sub>2</sub>	CN	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
45	0	2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	COOH	COOH	H	
46	0	2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Bsp	X	(U) <sub>0</sub>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
47	O	2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	H	
48	O	2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	H	
49	O	2-CH <sub>3</sub> , 4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH <sub>3</sub>	H	
50	O	4-F	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
51	O	4-F	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	H	
52	O	4-F	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	H	
53	O	4-F	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH <sub>3</sub>	H	
54	O	4-Br	COOH	COOH	H	
55	O	4-Br	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	(1.5160)
56	O	4-Br	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	H	(1.4969)

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Bsp	X	(U) <sub>o</sub>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
57	O	4-Br	COO-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	H	(1.4877)
58	O	4-Br	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	
59	O	4-Br	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH <sub>3</sub>	H	(1.5321)
60	O	4-Br	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	COO-CH <sub>3</sub>	H	
61	O	4-Br	COO-CH <sub>3</sub>	COO-CH <sub>3</sub>	H	
62	O	4-Br	CN	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
63	O	4-Br	CN	CN	H	
64	O	4-CH <sub>3</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
65	O	4-CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	H	
66	O	4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	

Bsp.	X	(II) <sub>0</sub>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
67	0	4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	H	
68	0	2-Cl, 4-CF <sub>3</sub>	COOH	COOH	H	
69	0	2-Cl, 4-CF <sub>3</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
70	0	2-Cl, 4-CF <sub>3</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	H	
71	0	2-Cl, 4-CF <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	H	
72	0	2-Cl, 4-CF <sub>3</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	H	
73	0	3-Br	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
74	0	3-I	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
75	0	2-F	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Bsp	X	(U) <sub>0</sub>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
76	0	2-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
77	0	2-Cl	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	H	
78	0	2-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH <sub>3</sub>	H	
79	0	4-NO <sub>2</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
80	0	2-NO <sub>2</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
81	0	2-NO <sub>2</sub> , 4-Cl	COOH	COOH	H	
82	0	2-NO <sub>2</sub> , 4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
83	0	2-NO <sub>2</sub> , 4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	H	
84	0	2-NO <sub>2</sub> , 4-Cl	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	H	

Bsp.	X	(U) <sub>o</sub>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
85	O	2-NO <sub>2</sub> , 4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH <sub>3</sub>	H	
86	O	2-NO <sub>2</sub> , 4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(NOH)-CH <sub>3</sub>	H	
87	O	2-NO <sub>2</sub> , 4-Cl	CN	CN	H	
88	O	2-NO <sub>2</sub> , 4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	H	
89	O	2-NH <sub>2</sub> , 4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
90	O	2-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
91	S	H	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
92	S	4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Kp. (0,1) 140- 145°	
93	S	4-Cl	CN	CN	H	
94	S	4-Br	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Bsp.	X	(U) <sub>o</sub>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
95	S	2,5-Cl <sub>2</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
96	NH	4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	94 - 95
97	NH	2,4-Cl <sub>2</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
98	NH	3-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
99	NH	3,4-Cl <sub>2</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
100	NCH <sub>3</sub>	4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
101	NCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
102	NCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	H	
103	NCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-Cl	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	H	
104	NH-NH	4-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Bsp	X	(U) <sub>o</sub>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
105	NH-NH	3,4-Cl <sub>2</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
106	NH-NH	2,4-Cl <sub>2</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
107	NH-NH	4-Br	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
108	O	3-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	H	
109	O	3-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	(1.5016)
110	O	3-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	H	(1.4838)
111	O	3-Cl	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	H	(1.4779)
112	O	3-Cl	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	H	
113	O	3-Cl	CN	CN	H	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

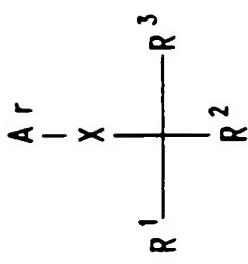
50

55

Bsp.	X	(U) <sub>o</sub>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )	Harz
114	O		COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H		
115	O	"	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	61	
116	S	4-Cl	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-Cl	77 - 80	

Tabelle 2

Verwendete Abkürzung: Bz = Benzyl



Bsp.	Ar	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
1		O	COOH		H	
2	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
3	"	O	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	H	
4	"	O	COO-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	COO-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	H	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Bsp.	Ar	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
5	"	O	COO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	COO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	H	
6	"	O	COO-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (l)	COO-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (l)	H	
7	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	
8	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	H	
9	"	O	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	H	
10	"	O	CN	CN	H	
11	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	H	
12		CI	O COOH	COOH	H	
13	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	

Bsp.	Ar	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (η <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
14	"	O	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	H	
15	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	H	
16	"	O	CN	CN	H	
17	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	H	
18		O	COOH	COOH	H	147 (Zers.)
19	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	(1.5370)
20	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	H	(1.5205)
21	"	O	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	H	(1.5045)
22	"	O	COO-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	COO-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	H	

Bsp.	Ar	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
23	-	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	H	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1.5570
24	-	O	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	H	Öl
25	-	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	H	
26	-	O	CN	CN	H	
27	c1	O	COOH	COOH	H	226
28	-	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	77.78
29	-	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	H	
30	-	O	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	H	(1.5145)

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

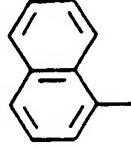
Bsp.	Ar	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
31	"	O	COO-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	COO-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	H	(1.5597)
32	"	O	COO-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	(1.5344)
33	"	O	COO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	COO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	H	
34	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (l)	H	
35	"	O	COO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (l)	COO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (l)	H	
36	"	O	COO-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (l)	COO-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (l)	H	
37	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> (c)	H	
38	"	O	COO-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> (c)	COO-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> (c)	H	(1.5519)
39	"	O	COO-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	Harz
40	"	O	COO-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	COO-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	H	
41	"	O	COO-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	COO-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	
42	"	O	COOH	COOH	CH <sub>3</sub>	

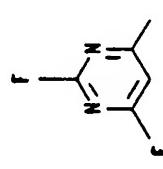
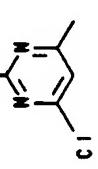
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Bsp.	Ar	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
43	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	
44	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
45	"	O	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
46	"	O	COOH	COOH	Bz	
47	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Bz	
48	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	Bz	
49	"	O	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	Bz	
50	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	H	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1.5700
51	"	O	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	H	(1.5350)

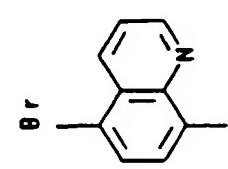
Bsp.	Ar	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
52	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(NOH)-CH <sub>3</sub>	H	
53	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	
54	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	H	
55	"	O	CN	CN	H	
56	OCH <sub>3</sub>	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Öl
57	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	H	Harz
58	"	O	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	COO-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	H	Harz

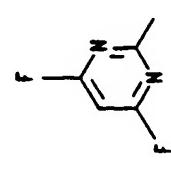
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Bsp.	Ar	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
59		O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	(1.5508)
60	*	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO-CH <sub>3</sub>	H	
61	CI	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	OH
62		O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	OH

Bsp.	Ar	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
63		O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	Öl
64		O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	Öl

Bsp.	Ar	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
65	C1	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	(1.5078)
66	C1	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	(1.4890)
67		S	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Öl

Bsp.	Ar	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (η <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
68	"	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	(1.5558)
69		O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	82-83
70	C <sub>1</sub>	O	COO-CH <sub>3</sub>	COO-CH <sub>3</sub>	H	88.5
71	"	O	COO-CH <sub>3</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	(1.5486)
72	"	O	COO-CH <sub>3</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	

Bsp.	Ar	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Smp. [°C] (n <sub>D</sub> <sup>30</sup> )
73	-	O	COO-CH <sub>3</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	
74	-	O	COO-CH <sub>3</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
75	-	O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	H	Öl
76	-	O	COO-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	COO-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
77	-	O	COO-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	COO-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	
78	-	O	COO-CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	COO-CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	H	
79	-	O	COO-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	COO-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	H	
80	-	O	COO-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (η)	COO-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (η)	H	
81		O	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Öl

**EP 0 582 198 A2**

Samen von Weizen und Gerste wurden in sandiger Lehmerde in Plastiktöpfen ausgelegt, im Gewächshaus bis zum 3- bis 4- Blattstadium herangezogen und dann nacheinander mit den erfundungsgemäßen Verbindungen und den Herbiziden im Nachlaufverfahren behandelt. Die Herbizide und die Verbindungen der Formel I wurden dabei in Form wässriger Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha ausgebracht. 3-4 Wochen nach der Behandlung wurden die Pflanzen visuell auf jede Art von Schädigung durch die ausgebrachten Herbizide bonitiert, wobei insbesondere das Ausmaß der anhaltenden Wachstumshemmung berücksichtigt wurde. Die Bewertung erfolgte in Prozentwerten im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen.

Einige Versuchsergebnisse sind in Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3: Safener-Wirkung an Weizen und Gerste

Wirkstoffe	Aufwandmenge [g a.i./ha]		Schädigung [%]		
	Herbizid	Safener	TA	HV	TD
H1	400	--	40	98	98
	200	--	30	90	95
	100	--	10	80	95
H1 + Bsp.28/Tab 2	400	50	10	20	10
	200	25	0	0	0
	100	12	0	0	0
H6 + Bsp. 31/Tab 2	400	50	10	25	15
	200	25	0	15	0
	100	12	0	0	0
H6 + Bsp. 27/Tab 2	400	100	15	25	20
	200	50	0	10	5
	100	25	0	0	0
H2	1800	--	--	40	--
	900	--	--	10	--
H2 + Bsp. 71/Tab 2	1800	225	--	0	--
	900	112	--	0	--
H3	50	--	70	60	--
	25	--	80	30	--
	12	--	15	20	--
H3 + Bsp 28/Tab 2	50	25	20	10	--
	25	12	10	5	--
	12	6	0	0	--

	Wirkstoffe	Aufwandmenge [g a.i./ha]		Schädigung [%]		
		Herbizid	Safener	TA	HV	TD
5	H3 + Bsp 71/Tab 2	50	25	15	10	--
		25	12	0	0	--
		12	6	0	0	--
10	H3 + Bsp 75/Tab 2	50	25	25	20	--
		25	12	5	5	--
		12	6	0	0	--
15	H3 + Bsp 31/Tab 2	50	25	25	20	--
		25	12	15	10	--
		12	6	0	0	--
20		50	25	25	20	--
		25	12	15	10	--
		12	6	0	0	--

25

## Zu Tabelle 3:

30 Testbedingungen: Applikation im 4-Blattstadium; Bonitur nach 4 Wochen; 4 Wiederholungen

## Abkürzungen:

- 35 H1 = Fenoxaprop-P-ethyl  
 H2 = Diclofop-methyl  
 H3 = 4-Jod-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-ureidosulfonyl]-benzoësäuremethylester, Natriumsalz  
 HV = Hordeum vulgare (Gerste)  
 TA = Triticum aestivum (Weizen)  
 TD = Triticum durum (Hartweizen)  
 40 Bsp Nr./Tab Nr. = Safener Nr. aus Tabelle Hr.  
 -- = nicht appliziert (bei Safener) bzw. nicht getestet (bei Pflanzenkultur)

45

50

55

**EP 0 582 198 A2**

Tabelle 4

Safener-Wirkung an Gerste				
5	Wirkstoff(e)	Aufwandmenge [g a.i./ha]		HV
		Herbizid	Safener	
10	H1	200		85
	H1 + Bsp. 27/Tab 2	200	1250	50
	H1 + Bsp. 30/Tab 2	200	1250	65
	H1 + Bsp. 50/Tab 2	200	1250	30
15	H1 + Bsp. 64/Tab 2	200	1250	35
	H1 + Bsp. 70/Tab 2	200	1250	30
	H1 + Bsp. 32/Tab 2	200	1250	50
	H1 + Bsp. 75/Tab 2	200	1250	33
20	H1 + Bsp. 39/Tab 2	200	1250	25
	H1 + Bsp. 19/Tab 2	200	1250	60
	H1 + Bsp. 51/Tab 2	200	1250	50

25 Testbedingungen: Applikation im Dreiblattstadium; Bonitur nach 2 - 3 Wochen; 4 Wiederholungen  
 Abkürzungen: siehe Abkürzungen zu Tabelle 3  
 Selbst bei starken Überdosierungen des Herbizids werden bei den Kulturpflanzen auftretende schwere Schädigungen deutlich reduziert, geringere Schäden völlig aufgehoben.  
 30 Mischungen aus Herbiziden und erfundungsgemäßen Verbindungen eignen sich deshalb in ausgezeichneter Weise zur selektiven Unkrautbekämpfung in Getreidekulturen.

Beispiel 2

35 Maispflanzen, Unkräuter und Ungräser wurden im Freiland oder im Gewächshaus in Plastiktöpfen bis zum 4- bis 5-Blattstadium herangezogen und nacheinander mit Herbiziden und erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel I im Nachlaufverfahren behandelt. Die Wirkstoffe wurden dabei in Form wäßriger Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha ausgebracht. 4 Wochen nach der Behandlung wurden die Pflanzen visuell auf jede Art von Schädigung durch die 40 ausgetragenen Herbicide bonitiert, wobei insbesondere das Ausmaß der anhaltenden Wachstumshemmung berücksichtigt wird. Die Bewertung erfolgte in Prozentwerten im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Einige Ergebnisse sind in Tabellen 5 bis 7 zusammengestellt.

45

50

55

**EP 0 582 198 A2**

Tabelle 5

		Safener-Wirkung an Mais (Zea mays)			
		Aufwandmenge [g a.i./ha]		Schädigung Mais [%]	
		Herbizid	Safener	Sorte Alois	Sorte Felix
5	H4	300	--	60	60
		150	--	55	50
		75	--	40	30
		38	--	20	0
10	H4 + Bsp 28/Tab 2	300	150	30	25
		150	75	10	15
		75	38	0	0
		38	19	0	0
15	H4 + Bsp 31/Tab 2	300	150	40	30
		150	75	15	10
		75	38	0	0
		38	19	0	0
20	H5	200	--	50	45
		100	--	40	35
		50	--	30	25
25	H5 + Bsp. 28/Tab 2	200	100	20	15
		100	50	10	5
		50	25	0	0
30	H5 + Bsp. 71/Tab 2	200	100	20	20
		100	50	5	10
		50	25	0	0

Testbedingungen: Applikation im 4-Blattstadium; Bonitur nach 4 Wochen; 4 Wiederholungen

Abkürzungen: siehe Tabelle 3 sowie

H4 = 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl-oxy-pyridin)-2-carbonsäurebenzylester

H5 = 5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure  
(Imazethapyr)

40

45

50

55

## EP 0 582 198 A2

Tabelle 6: Safener-Wirkung bei Mais (Zea mays)

Wirkstoff(e)	Aufwandmenge [g a.i./ha]		Schädigung [%] bei Maissorten		
	Herbizid	Safener	Mutin	Felix	Dea
H6	80	--	40	5	--
	40	--	20	5	--
	20	--	5	10	--
H6 + Bsp. 71/Tab 2	80	40	10	5	--
	40	20	0	0	--
	20	10	0	0	--

25

30

35

40

45

50

55

EP 0 582 198 A2

	Wirkstoff(e)	Aufwandmenge [g a.i./ha]		Schädigung [%] bei Maissorten		
		Herbizid	Safener	Mutin	Felix	Dea
5	H6 + Bsp. 70/Tab 2	80	40	20	15	--
		40	20	5	0	--
		20	10	0	0	--
10	H7	60	--	70	75	--
		30	--	30	40	--
		15	--	10	15	--
		8	--	5	0	--
15	H7 + Bsp. 71/Tab 2	60	30	20	25	--
		30	15	5	10	--
		15	7,5	0	0	--
		8	4	0	0	--
20	H7 + Bsp. 70/Tab 2	60	30	25	25	--
		30	15	10	5	--
		15	7,5	0	0	--
		8	4	0	0	--
25	H8	200	--	65	70	35
		100	--	60	65	10
		50	--	30	55	0
		25	--	15	25	0
30	H8 + Bsp. 31/Tab 2	200	100	40	25	0
		100	50	20	10	0
		50	25	0	0	0
		25	12	0	0	0

Wirkstoff(e)	Aufwandmenge [g a.i./ha]		Schädigung [%] bei Maissorten		
	Herbizid	Safener	Mutin	Felix	Dea
H8 + Bsp. 71/Tab 2	200	100	35	30	5
	100	50	15	10	0
	50	25	0	0	0
	25	12	0	0	0
H8 + Bsp. 75/Tab 2	200	100	40	30	5
	100	50	15	10	0
	50	25	0	0	0
	25	12	0	0	0
H8 + Bsp. 28/Tab 2	200	100	30	30	0
	100	50	20	10	0
	50	25	0	0	0
	25	12	0	0	0

- Testbedingungen: Applikation im 4-Blattstadium; Bonitur nach 4 Wochen; 4 Wiederholungen  
 Abkürzungen: siehe Tabelle 3 und wie folgt:  
 H6 = 1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-harnstoff (DPX-E 9636, Rimsulfuron)  
 H7 = 1-(2-Methoxycarbonylthiophen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Thifensulfuron-methyl)  
 H8 = 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-[3-(N-methyl-N-methylsulfonylamino)-2-pyridylsulfonyl]-harnstoff

Tabelle 7

Safener-Wirkung bei Mais (zea mays)			
Wirkstoff(e)	Aufwandmenge [g a.i./ha]		Schädigung bei Mais [%] Sorte Felix
	Herbizid	Safener	
H8	75	--	75
H8 + Bsp. 50/Tab 2	75	1250	55
H8 + Bsp. 68/Tab 2	75	1250	20
H8 + Bsp. 70/Tab 2	75	1250	55
H8 + Bsp. 19/Tab. 2	75	1250	30

- Testbedingungen: Applikation im Dreiblattstadium; Bonitur nach 3 Wochen; 4 Wiederholungen  
 Abkürzungen: wie in Tabelle 6

## EP 0 582 198 A2

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen eingesetzten Verbindungen der Formel I starke Herbizidschäden an den Maispflanzen effektiv reduzieren können. Selbst bei starken Überdosierungen der Herbizide werden bei den Kulturpflanzen auftretende schwere Schädigungen deutlich reduziert und geringere Schäden völlig aufgehoben. Mischungen aus Herbiziden und Verbindungen der Formel eignen sich deshalb in ausgezeichneter Weise zur selektiven Unkrautbekämpfung in Mais.

### Beispiel 3

Reis wurde in Plastiktöpfen ausgesät und im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen angezogen. Nach dem Auflaufen wurden die Töpfe mit Wasser bis zu 2 cm aufgefüllt und diese Anstauhöhe über die gesamte Versuchsdauer eingehalten. Im 3- bis 4-Blattstadium wurden die Pflanzen dann mit den Herbiziden und den Verbindungen der Formel I behandelt.

3 Wochen nach der Behandlung wurden die Pflanzen auf jede Art von Schädigung durch die Herbizide bonitiert, wobei insbesondere das Ausmaß der anhaltenden Wachstumshemmung und Ausdünnung betrachtet wurde.

Die Ergebnisse der Bonituren zeigen, daß die Safener die Herbizidschäden an Reis effektiv reduzieren.

Einige Ergebnisse sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8

Safener-Wirkung bei Reis				
Wirkstoff(e)	Aufwandmenge [g a.i./ha]		Schädigung [%] ORSA	
	Herbizid	Safener		
H1	300	--	80	
H1 + Bsp. 28/Tab 2	300	1250	35	
H1 + Bsp. 27/Tab 2	300	1250	70	
H1 + Bsp. 30/Tab 2	300	1250	45	
H1 + Bsp. 50/Tab 2	300	1250	70	
H1 + Bsp. 64/Tab 2	300	1250	70	
H1 + Bsp. 70/Tab 2	300	1250	70	
H1 + Bsp. 32/Tab 2	300	1250	35	
H1 + Bsp. 75/Tab 2	300	1250	30	
H1 + Bsp. 31/Tab 2	300	1250	50	
H1 + Bsp. 39/Tab 2	300	1250	70	
H1 + Bsp. 19/Tab 2	300	1250	45	
H1 + Bsp. 51/Tab 2	300	1250	70	
H1 + Bsp. 71/Tab 2	300	1250	40	

Testbedingungen: Applikation im Dreiblattstadium; Bonitur nach 3 Wochen; 4 Wiederholungen

Abkürzungen: siehe Tabelle 3 und

ORSA = Oryza sativa (Reis)

Mischungen aus Herbiziden und den erfindungsgemäßen Safenern eignen sich also zur selektiven Unkrautbekämpfung in Reis. Die herbizide Wirksamkeit der eingesetzten Herbizide gegen Schadpflanzen wird durch die Zugabe der erfindungsgemäßen Safener nicht beeinträchtigt; sie entspricht bei den verwendeten Aufwandmengen den Vergleichswerten, wie sie bei der Anwendung der Herbizide alleine erzielt werden.

## Beispiel 4

Reis wurde im Gewächshaus in Töpfen in Sandboden ausgesät und bis zu einer Wuchshöhe von 24 - 25 cm herangezogen. Dann wurde der Reis in einen mit Wasser bedeckten Boden verpflanzt und 3 Tage 5 nach dem Verpflanzen mit einem Herbizid oder einer Herbizid/Safener-Kombination mittels Gießapplikation behandelt. Vier Wochen nach der Applikation wurden Pflanzenschäden im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen optisch bonifiziert (Ergebnisse siehe Tabelle 9).

Tabelle 9

10

15

Safener-Wirkung bei verpflanztem Reis			
Wirkstoff(e)	Aufwandmenge [g a.i./ha]		ORSA-T
	Herbizid	Safener	
H9	450	--	50
H9 + Bsp. 28/Tab 2	450	225	33
	450	450	33

20

Abkürzungen wie in Tabelle 3 und wie folgt:

ORSA-T = Oryza sativa (verpflanzt)

H9 = Anilofos

25

Das Beispiel von Tabelle 4 veranschaulicht die Safener-Wirkung der Verbindungen der Formel (I) bei einem Herbizid, das im Vergleich zu den Herbiziden H1 bis H8 strukturell ganz andersartig ist.

25

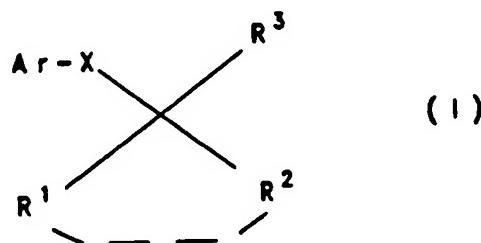
## Patentansprüche

30

1. Kulturpflanzenschützendes Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es eine wirksame Menge einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I oder deren Salze,

35

40



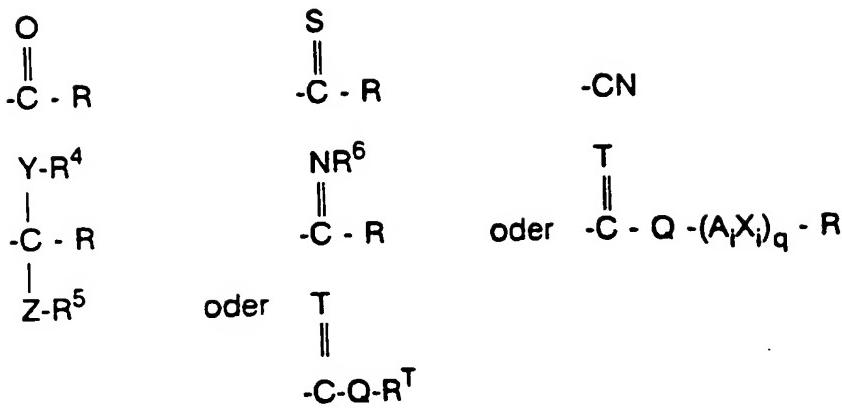
worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Reste der Formel

45

50

55



- 20      R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>      worin R, R<sup>T</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, Y, T, Z, Q, A<sub>i</sub>, X<sub>i</sub>, q wie weiter unten definiert sind, oder miteinander verbunden sind und gemeinsam eine Gruppe der Formel
- 25      Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>      worin
- D      unabhängig voneinander wie Q definiert sind und
- 30      R<sup>3</sup>      eine divalente Gruppe der Formel CR'R'' oder C=O, wobei R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten,
- 35      X      Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylothio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenylothio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinylthio, wobei jeder der letztgenannten 9 Reste jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro und Cyano substituiert ist, oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Nitro und Cyano substituiert ist, oder SiR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>, worin R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> und R<sup>c</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeuten, oder einen Rest der Formel Ar'X'-, worin Ar' und X' analog Ar bzw. X definiert sind,
- 40      Ar      O, S, NH-NH oder NR<sup>d</sup>, wobei R<sup>d</sup> analog R<sup>4</sup> definiert ist, oder -CH<sub>2</sub>O-, -CH<sub>2</sub>S-, -CH-(Ar)O- oder -CH(Ar)S-
- R      einen aromatischen Rest,
- 45      R<sup>T</sup>      Wasserstoff oder einen aliphatischen, aromatischen, heteroaromatischen, araliphatischen oder heteroaraliphatischen Rest mit 1 bis 30 C-Atomen und mit gegebenenfalls einer oder mehreren funktionellen Gruppen, einen Rest der Formel -CO-R, -CS-R, -NR<sup>f</sup>R<sup>g</sup>, -N=CR<sup>h</sup>R<sup>i</sup> oder SiR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>, wobei R die genannte Bedeutung hat und R<sup>f</sup>, R<sup>g</sup>, R<sup>h</sup> und R<sup>i</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl, Benzyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind oder R<sup>f</sup> und R<sup>g</sup> gemeinsam mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclicus, der noch bis zu 2 weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten und durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten und R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> und R<sup>c</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind,
- 50      Y und Z      unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel in seinen verschiedenen Oxidationsstufen, oder -NR<sup>e</sup>, worin R<sup>e</sup> analog R<sup>4</sup> definiert ist,
- 55      R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup>      gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)-carbonyl, wobei jeder der 4 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht direkt aneinander gebundene CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylothio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenylothio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinylothio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl-

5 loxy, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkoxy sowie Amino-, Mono- und Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino substituiert ist, oder Formyl, SiR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>, worin R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> und R<sup>c</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl bedeuten, oder C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkenyl, Heterocycl mit 3 bis 7 Ringatomen, Aryl, Heteroaryl oder Arylcarbonyl, wobei jeder der letztgenannten 6 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht direkt aneinander gebundene CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind, und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenylthio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinylthio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkoxy sowie Amino-, Mono- und Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino substituiert ist, oder

10 15 R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gemeinsam eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-kette oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyen-kette, welche unsubstituiert oder durch 1 oder 2 Reste aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy und Halogen substituiert ist,

15 20 R<sup>6</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, Heteroaryl, Benzyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Acyloxy, Hydroxy, -NH-CO-NH<sub>2</sub>, -NH-CS-NH<sub>2</sub>, Mono- und Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino, -NH-Acyl, -NHSO<sub>2</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl), C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryloxy, Heteroaryloxy, NH-SO<sub>2</sub>-Aryl oder NH-Aryl, worin Aryl bzw. Heteroaryl in den letztgenannten 4 Resten unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Haloalkyl und (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Haloalkoxy substituiert ist,

25 T O oder S, NR<sup>7</sup>, NOR<sup>7</sup> oder NO-Acyl,

Q O oder S,

25 30 q eine ganze Zahl von 0 bis 4,

i eine Laufziffer, welche bei q ungleich 0 alle ganzen Zahlen von 1 bis q annimmt, wobei q die oben angegebene Bedeutung hat,

X<sub>i</sub> unabhängig voneinander O, S, NR<sup>7</sup>, N-(A<sub>i</sub>-X<sub>i</sub>)<sub>q</sub>-R,

A<sub>i</sub> unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylen, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinylen, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylen, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenylen, Heterocyclen, Arylen oder Heteroarylen und

30 35 R<sup>7</sup> unabhängig voneinander H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl, Heterocyclen, Aryl oder Heteroaryl

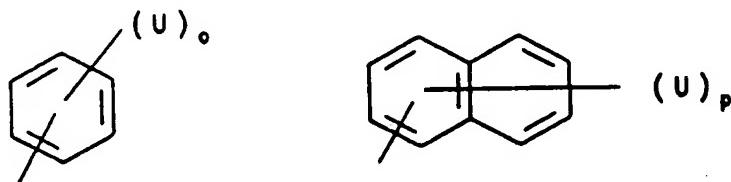
bedeuten,

35 und übliche Formulierungshilfsmittel enthalten.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

Ar einen unsubstituierten oder substituierten Phenyl- bzw. Naphthylrest der Formel

40



45 50 worin

(U) für gleiche oder verschiedene Reste stehen, welche unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Amino oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Haloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Haloalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylsulfonyl, wobei jeder der letztgenannten 8 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe enthaltend Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Haloalkoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, worin eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenylthio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinylthio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkoxy, Mono- und Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy carbonyl substi-

tuiert ist, bedeuten, und

- o eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist und
- p eine ganze Zahl von 1 bis 7 ist, oder

5 Ar einen monocyclischen oder bicyclischen Heteroarylrest aus der Gruppe Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl und Chinolinyl, der jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere der genannten Reste U substituiert ist,

10 R Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, Heterocyclyl, Phenyl oder Heteroaryl,  
wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Cyano, Thio, Nitro, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, letzteres nur für den Fall cyclischer Reste, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Haloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Haloalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenylthio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkoxy, Reste der Formeln -NR'R'' und -CO-NR'R'', -O-CO-NR'R'', wobei R' und R'' in den letztgenannten 3 Resten unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, Benzyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl sind oder gemeinsam mit dem N-Atom einen 3 bis 8-gliedrigen Heterocyclylus, der noch bis zu 2 weitere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten und durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten, sowie (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy)-carbonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy)-thiocarbonyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyloxy)-carbonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio)-carbonyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenylthio)-carbonyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinylthio)-carbonyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyloxy)-carbonyl, Formyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)-carbonyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl)-carbonyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl)-carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylimino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyimino, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)-carbonylamino, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl)-carbonylamino, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl)-carbonylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy)-carbonylamino, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyloxy)-carbonylamino, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyloxy)-carbonylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)-amino-carbonylamino, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-carbonyloxy, das unsubstituiert oder durch Halogen, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl)-carbonyloxy, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl)-carbonyloxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy)-carbonyloxy, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyloxy)-carbonyloxy, (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyloxy)-carbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylsulfonyl, Phenyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, Phenyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy)-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, Phenoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy)-carbonyl, Phenoxy carbonyl, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)-carbonylamino und Phenyl-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)-carbonyloxy, wobei die letztgenannten 11 Reste im Phenylring unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Haloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Haloalkoxy und Nitro substituiert sind, und Reste der Formeln -SiR'<sub>3</sub>, -O-SiR'<sub>3</sub>, (R')<sub>3</sub>Si-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, -CO-O-NR', -O-N = CR', -N = CR', -O-NR', -CH(OR')<sub>2</sub> und -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH(OR')<sub>2</sub>, worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Haloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Haloalkoxy und Nitro substituiert ist, oder paarweise eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenkette und m = 0 bis 6 bedeuten, und einen substituierten Alkoxyrest der Formel R''O-CHR'''CH(OR')-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, worin die R'' unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder zusammen eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylengruppe und R''' Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten, substituiert ist, bedeuten.

### 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

45 R Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe enthaltend Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyloxy, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkoxy, Mono- und Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino, Reste der Formeln -SiR'<sub>3</sub>, -O-N = CR', -N = CR', worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl oder Phenyl oder paarweise eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenkette bedeuten, substituiert ist,

50 R<sup>T</sup> -CO-R oder -NR'R'' oder -N = CR<sup>b</sup>R<sup>i</sup>, worin unabhängig voneinander H, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, Benzyl oder Phenyl oder gemeinsam mit dem N-Atom Pyrrolidin-1-yl, Piperidin-1-yl, Morphin-4-yl, Piperazin-1-yl oder Imidazol-1-yl, bzw.

55 R<sup>b</sup>, R<sup>i</sup> unabhängig voneinander H, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, Benzyl oder Phenyl bedeuten,  
R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

EP 0 582 198 A2

R<sup>6</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl,  
 Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl, Benzyl, Hydroxy, NH-CO-NH<sub>2</sub>, -NH-Aryl oder  
 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy,  
 T O, S oder NR<sup>7</sup>,  
 5 Q O oder S,  
 q eine ganze Zahl von 0 bis 4,  
 i eine Laufziffer, welche bei q ungleich 0 alle ganzen Zahlen von 1 bis q annimmt,  
 X<sub>i</sub> unabhängig voneinander O, S, NR<sup>7</sup>, N-(A<sub>i</sub>-X<sub>i</sub>)<sub>q</sub>-R,  
 A<sub>i</sub> unabhängig voneinander unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-  
 10 Alkenylen, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylen oder  
 R<sup>7</sup> unabhängig voneinander H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloal-  
 kylen,  
 bedeutet.

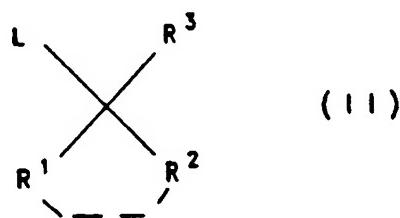
- 15 4. Mittel nach einem der Ansprüche Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Reste der Formel



oder CN

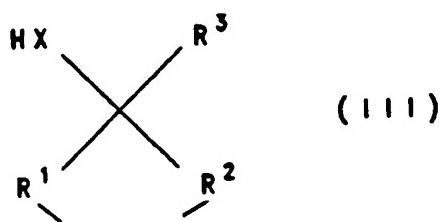
- 25 bedeutet.

5. Verbindungen der Formel I oder deren Salze, wie sie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert sind, ausgenommen die bekannten Verbindungen der Formel I oder deren Salze.
- 30 6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) eine Verbindung der Formel Ar-(X)<sub>n</sub>-H, in der Ar und X die bei Formel I genannte Bedeutung haben und n = 1 ist, mit einer Verbindung der Formel II,



- 45 worin

L eine Abgangsgruppe bedeutet und  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> wie bei der genannten Formel I definiert sind, umsetzt oder  
 b) eine Verbindung der Formel Ar-W mit einer Verbindung der Formel III,

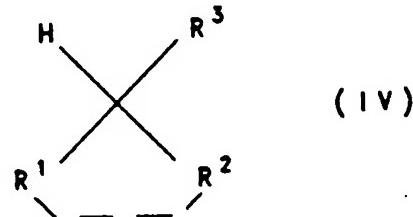


EP 0 582 198 A2

wobei

- W eine Abgangsgruppe bedeutet und  
 Ar, X, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> wie bei der genannten Formel I definiert sind, umsetzt, oder  
 c) eine Verbindung der Formel Ar-X-W mit einer Verbindung der Formel IV,

5



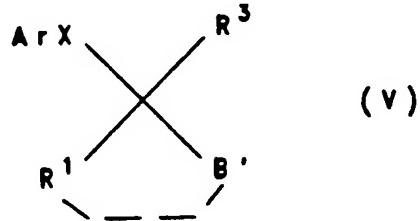
10

wobei

- W eine Abgangsgruppe bedeutet, und  
 Ar, X, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> wie bei Formel I definiert sind,  
 umsetzt oder

20 d) ein Aryl- oder Heteroaryloxycarbonsäurederivat der Formel V

15



25

30

worin

Ar, X, R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> wie bei Formel I definiert sind und B' eine Gruppe der Formeln

35



40

oder R<sup>1</sup> und B'

miteinander verbunden sind und gemeinsam eine Gruppe der Formel -CO-Q<sup>1</sup>-D-Q<sup>2</sup>-CO- bedeuten, wobei T, Q, A<sub>i</sub>, X<sub>i</sub>, q, R, R<sup>T</sup>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> und D analog den gleichnamigen Resten in Formel I definiert sind, mit Alkoholen oder Mercaptanen umestert.

45

7. Verwendung der Verbindungen der Formel I oder deren Salze nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Safener zum Schützen von Kulturpflanzen gegen phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden.

50

8. Selektives herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere Herbicide und einen oder mehrere Safener der Verbindungen der Formel I oder deren Salzen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.

55

9. Selektives herbizides Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere Herbicide aus der Gruppe enthaltend Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxy-phenoxycarbonsäurederivate sowie Heteroaryloxy-phenoxyalkancarbonsäurederivate, wie Chinolyloxy-, Chinoxalyloxy-, Pyridyloxy-, Benzoxalyloxy- und Benzthiazolylloxy-phenoxyalkancarbonsäureester, Cyclohexandionabkommlinge, Imidazolinone, Pyrimidylloxy-pyridin-carbonsäure-Derivate, Pyrimidylloxy-benzoësäure-Derivate, Sulfonylharnstoffe sowie Triazolopyrimidin-

**EP 0 582 198 A2**

sulfonamid-derivate sowie S-(N-Aryl-alkyl-carbamoylmethyl)-dithiophosphorsäureester enthält.

10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Safener:Herbizid 1:10 bis 10:1 beträgt.

5        11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 99 Gewichtsprozent Wirkstoff der Formel I oder dessen Salz bzw. des Safener/Herbizid-Wirkstoffgemischs und 1 bis 99,9 Gew.-% eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 Gew.-% eines Tensides enthält.

10      12. Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, daß eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert ist, vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

15      13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Kulturpflanzen Getreidepflanzen, Reispflanzen oder Maispflanzen sind.

20      14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel I oder deren Salz in einer Aufwandmenge von 0,001 bis 5 kg/ha Aktivsubstanz und einem Gewichtsverhältnis Safener:Herbizid von 1:10 bis 10:1 appliziert werden.

25

30

35

40

45

50

55



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 582 198 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93112074.5**

(22) Anmeldetag: **28.07.93**

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>: **C07C 69/712, C07C 69/716,  
A01N 39/02, C07D 215/26,  
A01N 43/42, C07C 323/62,  
C07D 263/58, C07D 239/34,  
A01N 43/54, C07C 67/31,  
A01N 25/32**

(30) Priorität: **01.08.92 DE 4225493**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**09.02.94 Patentblatt 94/06**

(64) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE**

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: **05.04.95 Patentblatt 95/14**

(71) Anmelder: **Hoechst Schering AgrEvo GmbH  
Gerichtstrasse 27  
D-13342 Berlin (DE)**

(72) Erfinder: **Holdgrün, Xenia, Dr.  
Hasenpfad 1-3  
D-65830 Kriftel/Taunus (DE)**  
Erfinder: **Willms, Lothar, Dr.  
Lindenstrasse 17  
D-56204 Hillesheim (DE)**  
Erfinder: **Bauer, Klaus, Dr.  
Doerner Strasse 53d  
D-63456 Hanau (DE)**  
Erfinder: **Trinks, Klaus, Dr.  
Wingerstrasse 22  
D-65439 Flörsheim am Main (DE)**  
Erfinder: **Bieringer, Hermann, Dr.  
Eichenweg 26  
D-65817 Eppstein/Ts. (DE)**

(54) **Substituierte (Hetero-)Arylverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung, diese enthaltende Mittel und deren Verwendung als Safener.**

(57) Verbindungen der Formel I und deren Salze, wie sie in Anspruch 1 definiert sind, eignen sich als Safener zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 2074

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CLS)		
D,A	EP-A-0 154 153 (HOECHST AG) ---	1	C07C69/712 C07C69/716		
X	US-A-3 928 602 (DAG WILHELM BARTHOLD) * Spalte 1, Zeile 48 - Spalte 4, Zeile 19 * * Spalte 5 - Spalte 6; Beispiele 1-3; Tabelle I * * Spalte 9 - Spalte 12; Ansprüche * ---	5,6	A01N39/02 C07D215/26 A01N43/42 C07C323/62 C07D263/58 C07D239/34 A01N43/54 C07C67/31 A01N25/32		
X	FR-A-1 465 584 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) * Seite 1, linke Spalte, Absatz 4 - rechte Spalte, Absatz 2 * * Seite 2; Beispiele 2,3 * * Seite 4; Ansprüche * -----	5,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CLS)		
			C07C A01N		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	8. Februar 1995	Kinzingen, J			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist				
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus einem Grunde angeführtes Dokument				
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				